

Date: November 27, 2001

Docket No. ZU-405

THE COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Transmitted herewith for filing is the patent application of:

INVENTOR(S): Takumi KITAHARA and Tetsuya NAKANO

11002 U.S. PRO  
09/994899  
11/28/01

Title: METHOD FOR RECOVERING TITANIUM COMPOUND, PROCESS FOR PREPARING  
TITANIUM HALIDE AND PROCESS FOR PREPARING CATALYST FOR POLYMER PRODUCTION

Enclosed are:

- ☐ \_\_\_\_\_ sheets of formal drawings
- ☒ Executed Declaration/Power of Attorney
- ☐ Unexecuted Declaration/Power of Attorney
- ☒ An Assignment of the invention to: MITSUI CHEMICALS, INC.
- ☒ Certified copy of: JP 2000-366664
- ☒ Preliminary Amendment
- ☐ Form PTO-1449 ☐ Information Statement

The filing Fee has been calculated as shown below:

			SMALL ENTITY		OTHER THAN A SMALL ENTITY
FOR	NO. FILED	NO. EXTRA	RATE FEE		RATE FEE
BASIC FEE			\$370		\$740
Total Claims	10-20=	0	X 9=	or	x18= 0
Indep claims	4- 3=	1	x42=	or	x84= 84
<input type="checkbox"/> Multiple	Dep claims		+140=	or	+280=
			TOTAL		TOTAL \$824.00

- ☒ A check is enclosed in the amount of \$864.00 to cover the filing fee and ☒ assignment recordation fee.
- ☐ Please charge Deposit Account 19-1980 the amount of \$\_\_\_\_\_.
- ☒ The Commissioner is hereby authorized to charge payment of any additional filing or application processing fees or credit any overpayment to Deposit Account No. 19-1980. Issue and Maintenance fees are excluded from this authorization. A duplicate of this sheet is enclosed.
- ☐ This application is a continuation-in-part of copending application Serial No. \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_ and priority is claimed therefrom.
- ☒ Priority is claimed under 35 USC 119 based on: Japanese Patent Application 2000-366664 filed December 1, 2000.

Respectfully submitted,

Attorney for Applicant(s)  
Leonard W. Sherman  
Reg. No. 19,636

SHERMAN & SHALLOWAY  
P. O. BOX 788  
Alexandria, Virginia 22313  
(703) 549-2282

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1002 U.S. PTO  
09/994899  
11/28/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-366664

出 願 人

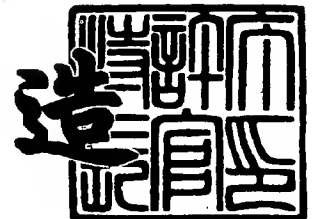
Applicant(s):

三井化学株式会社

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3099171

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A808-010

【提出日】 平成12年12月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社  
                                内

    【氏名】 北 原 巧

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木 6 - 1 - 2 三井化学株式会社  
                                内

    【氏名】 中 野 哲 也

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100081994

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

    【識別番号】 100103218

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 014535

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 3 6 6 6 6 4

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタン化合物の回収方法、チタンハロゲン化物の製造方法およびポリマー製造用触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタンアルコキシドを含む廃溶液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドをチタンハロゲン化物とし、次いで前記チタンハロゲン化物を含む溶液を蒸留して溶液中のチタンハロゲン化物を回収することを特徴とするチタン化合物の回収方法。

【請求項 2】 チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液を蒸留して、該廃溶液中のチタンハロゲン化物の一部を回収するとともに、蒸留した後の蒸留釜残液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドをチタンハロゲン化物とし、次いで前記チタンハロゲン化物を含む溶液を蒸留して溶液中のチタンハロゲン化物を回収することを特徴とするチタン化合物の回収方法。

【請求項 3】 前記廃溶液が、ポリマー製造用触媒またはポリマー製造用触媒成分を調製する際に発生したものである請求項 1 または 2 に記載のチタン化合物の回収方法。

【請求項 4】 チタンアルコキシドを含む廃溶液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドをチタンハロゲン化物とすることを特徴とするチタンハロゲン化物の製造方法。

【請求項 5】 チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液を蒸留して、該廃溶液中のチタンハロゲン化物の一部を回収した後の蒸留釜残液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドをチタンハロゲン化物とすることを特徴とするチタンハロゲン化物の製造方法。

【請求項 6】 前記廃溶液が、ポリマー製造用触媒またはポリマー製造用触媒成分を調製する際に発生したものである請求項 4 または 5 に記載のチタンハロゲン化物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の方法により得られたチタンハロゲン化物を用いて、ポリマー製造用触媒を製造することを特徴とするポ

リマー製造用触媒の製造方法。

【請求項 8】 上記ポリマーがポリオレフィンである請求項 7 に記載のポリマー製造用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はチタン化合物の回収方法、チタンハロゲン化物の製造方法およびポリマー製造用触媒の製造方法に関し、さらに詳しくは、例えばポリマー製造用触媒またはポリマー製造用触媒成分を調製する際に得られる、チタンアルコキシドなどを含む廃溶液からチタン化合物を回収する方法、前記廃溶液からチタンハロゲン化物を製造する方法およびこのようにして得られたチタンハロゲン化物からポリマー製造用触媒を製造する方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来  $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。このようなオレフィン重合触媒としては、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分からなる触媒があり、マグネシウム、チタンおよびハロゲンを必須成分とする固体状チタン触媒成分の調製方法としては、例えば、溶液状のマグネシウム化合物と溶液状のチタン化合物とをアルコール類などの電子供与体の存在下に接触させて固体生成物を形成させ、さらにこの固体生成物と溶液状のチタン化合物とを接触させて固体状チタン触媒成分を形成させる方法などがある。

【0003】

ところでこのような固体状チタン触媒成分の調製時において、固体状チタン触媒成分を回収した後には、固体状チタン触媒成分に担持されなかったチタン化合物やその調製工程における反応等で新たに生じたその他のチタン化合物を含有する廃溶液が発生する。従来はこの廃溶液を減圧蒸留することによりこれらのチタ

ン化合物を回収していたが、この方法では蒸留母液またはトレーに固形物が析出し、蒸留釜残液の排出が困難となったり、塔内差圧の発生等により蒸留の継続が困難になったりすることがあった。このため、チタン化合物の回収を十分に行わないまま蒸留を停止し、蒸留釜残液を廃棄しているのが現状である。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明の目的】

本発明はこのように従来技術に鑑みてなされたものであって、例えばポリマー製造用触媒またはポリマー製造用触媒成分を調製する際に発生する、チタンアルコキシドなどを含む廃溶液からチタン化合物を回収する方法を提供することを目的とするとともに前記廃溶液からチタンハロゲン化物を製造する方法を提供することを目的としている。さらに本発明は、前記方法により得られたチタンハロゲン化物からポリマー製造用触媒を製造する方法を提供することを目的としている。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明の概要】

本発明に係るチタン化合物の回収方法は、チタンアルコキシドを含む廃溶液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドをチタンハロゲン化物とし、次いで前記チタンハロゲン化物を含む溶液を蒸留して溶液中のチタンハロゲン化物を回収することを特徴としている。

## 【 0 0 0 6 】

また本発明に係るチタン化合物の回収方法は、チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液を蒸留して、該廃溶液中のチタンハロゲン化物の一部を回収するとともに、蒸留した後の蒸留釜残液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドの少なくとも一部をチタンハロゲン化物とし、次いで前記チタンハロゲン化物を含む溶液を蒸留して溶液中のチタンハロゲン化物を回収することを特徴としている。

## 【 0 0 0 7 】

本発明に係るチタンハロゲン化物の製造方法は、チタンアルコキシドを含む廃溶液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドをチタンハロゲン

化物とすることを特徴としている。

また本発明の他の態様に係るチタンハロゲン化物の製造方法は、チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液を蒸留して、該廃溶液中のチタンハロゲン化物の一部を回収した後の蒸留釜残液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドをチタンハロゲン化物とすることを特徴としている。

【 0 0 0 8 】

前記廃溶液は、例えばポリマー製造用触媒またはポリマー製造用触媒成分を調製する際に発生したもの、例えばマグネシウム化合物とチタン化合物と電子供与体とを接触させて、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分を調製する際に発生したものである。

本発明に係るポリマー製造用触媒の製造方法は、上記方法により得られたチタンハロゲン化物を用いて、ポリマー製造用触媒、例えばポリオレフィン製造用触媒を製造することを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るチタン化合物の回収方法、チタンハロゲン化物の製造方法およびポリマー製造用触媒の製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るチタン化合物の回収方法では、チタンアルコキシドを含む廃溶液または、チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液からチタン化合物をチタンハロゲン化物として回収している。

【 0 0 1 0 】

本発明においてチタンアルコキシドを含む廃溶液としては特に限定されず、ポリオレフィン製造用触媒またはポリオレフィン製造用触媒成分を調製する際に生じる廃液は勿論、他のポリマー製造用触媒またはポリマー製造用触媒成分を調製する際に生じる廃液であって、チタンアルコキシドを含みうる可能性があるものは、本発明のチタンアルコキシドを含む廃溶液としてそれらは全て包含されうる。

【 0 0 1 1 】

また本発明においてチタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶



液としては特に限定されず、ポリオレフィン製造用触媒またはポリオレフィン製造用触媒成分を調製する際に生じる廃液は勿論、他のポリマー製造用触媒またはポリマー製造用触媒成分を調製する際に生じる廃液であって、チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含みうる可能性があるものは、本発明のチタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液としてそれらは全て包含される。

## 【0012】

ここでポリオレフィン製造用触媒として具体的には、例えばチーグラ・ナッタ触媒、メタロセン触媒、ポストメタロセン触媒などが挙げられ、他のポリマー製造用触媒として具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート製造用の固体状チタン触媒などが挙げられる。

また、廃溶液に含まれるチタンアルコキシド、チタンハロゲン化物としては、触媒（成分）調製時に用いられるもの、例えば原料として用いられるものは勿論、その調製工程における反応等により生じるものも包含される。

## 【0013】

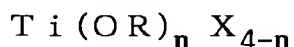
以下、具体例として、オレフィン重合用固体状チタン触媒成分を調製する際に発生する、チタンアルコキシドを含む廃溶液または、チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液からチタン化合物を回収する方法について説明する。

固体状チタン触媒成分は、例えば下記のようなマグネシウム化合物およびチタン化合物、必要に応じて電子供与体、有機金属化合物などを接触させることにより調製される。

## 【0014】

（チタン化合物）

固体状チタン触媒成分の調製に用いられるチタン化合物として具体的には、例えば、下記一般式で表される4価のチタン化合物が挙げられる。



（式中、Rは炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは $0 \leq n \leq 4$ である。）

このようなチタン化合物として具体的には、テトラハロゲン化チタン、トリハロゲン化アルコキシチタン、ジハロゲン化ジアルコキシチタン、モノハロゲン化トリアルコキシチタン、テトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

## 【0015】

これらの中ではハロゲン含有チタン化合物が好ましく、さらにテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は1種単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。さらにこれらのチタン化合物は、炭化水素化合物またはハロゲン化炭化水素化合物などに希釈されていてもよい。

## 【0016】

(マグネシウム化合物)

固体状チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。

還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジアルキルマグネシウム化合物、アルキルマグネシウムハライド、アルキルマグネシウムアルコキシドなどが挙げられる。

## 【0017】

還元能を有さないマグネシウム化合物として具体的には、ハロゲン化マグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

還元能を有さないマグネシウム化合物は、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物であってもよく、還元能を有さないマグネシウム化合物を還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル類、アルコール類などと接触させればよい。

## 【0018】

固体状チタン触媒成分の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、最終的に得られる固体状チタン触媒成分中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

マグネシウム化合物としては、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、ハロゲン含有マグネシウム化合物がさらに好ましく、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが特に好ましい。

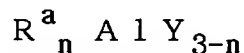
## (電子供与体)

固体状チタン触媒成分の調製には、電子供与体を用いることが好ましく、電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物、アンモニア、アミン類、ニトリル類、イソシアネート、含窒素環状化合物、含酸素環状化合物、有機ケイ素化合物などが挙げられ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数1～18のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類などのアルコール類が好ましく用いられる。これらの電子供与体は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

## 【 0 0 2 0 】

## (有機アルミニウム化合物)

固体状チタン触媒成分の調製に用いられることのある有機金属化合物としては、下記一般式で示される有機アルミニウム化合物が挙げられる。



上記一般式において、 $R^a$ は炭素原子数1～12の炭化水素基であり、Yは—

$OR^b$ 、 $-OSiR^c_3$ 、 $-OAlR^d_2$ 、 $-NR^e_2$ 、 $-SiR^f_3$ または $-N(R^g)AlR^h_2$ であり、 $n$ は1~2であり、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ および $R^h$ はメチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、シクロヘキシル、フェニルなどであり、 $R^e$ は水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、トリメチルシリルなどであり、 $R^f$ および $R^g$ はメチル、エチルなどである。

## 【0021】

## (固体状チタン触媒成分の調製法)

固体状チタン触媒成分は、上記したようなチタン化合物およびマグネシウム化合物、必要に応じて電子供与体を接触させることにより調製することができるが、例えば、以下のようにして調製することができる。なお以下に説明する固体状チタン触媒成分の製造方法では、電子供与体を用いる例について述べるが、この電子供与体は必ずしも用いなくてもよい。

(1) マグネシウム化合物、電子供与体および炭化水素溶媒からなる溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

(2) マグネシウム化合物と電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触、反応させた後、チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物との接触物に、チタン化合物および好ましくは電子供与体を接触反応させる方法。この際、あらかじめ該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

(4) マグネシウム化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された固体状チタン触媒成分を得る方法。

(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チ

タン化合物を接触させる方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。このとき電子供与体を1回は用いる。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

(10) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体からなる錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11) マグネシウム化合物と、電子供与体と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体および／または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。なお、この方法においては、上記電子供与体を少なくとも一回は用いることが好ましい。

(12) 還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と液状チタン化合物とを、好ましくは電子供与体の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)または(12)で得られる反応生成物に、電子供与体およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

(15) 上記(11)～(14)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(16) 金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、好ましくは電子供与体およびチタン化合物と接触させる方法。

(17) 有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および好ましくは電子供与体と反応させる方法。

(18) マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液と、チタン化合物および／または電子供与体とを接触させる方法。この際ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物を共存させることが好ましい。

(19) 還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応

させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いで、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法。

## 【0022】

## （回収法）

上記のような固体状チタン触媒成分を調製する際には、例えば原料として用いられたが固体状チタン触媒成分に担持されなかったチタン化合物やその調製工程における反応などで生じたチタン化合物を含む廃溶液が発生する。

本発明に係るチタン化合物の回収方法ではこれらの廃溶液のうち、チタン化合物として少なくともチタンアルコキシドを含む廃溶液が用いられる。

## 【0023】

## （チタンアルコキシド）

チタンアルコキシドは、例えば上記固体状チタン触媒成分を製造する際に、チタン化合物と、アルコールとが接触することによって生成する。

チタンアルコキシドは例えば下記一般式で表される。



式中、Rは脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基などの炭化水素基であり、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子であり、mは1～4の整数であり、nは0～3の整数であり、かつ $m+n=4$ である。

## 【0024】

本発明では、廃溶液からのチタン化合物の回収のし易さから、チタンアルコキシドに結合するアルコキシ基の数が1個であることが好ましく、アルコキシドを形成する炭化水素基が、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシルなどの炭素原子数1～12のアルキル基が挙げられる。

## 【0025】

またTiに結合する残りの基は、Clであることが好ましく、残りの基の個数は3個であることが好ましい。

好ましいチタンアルコキシドの具体例としては、 $Ti(OEt)Cl_3$ 、 $Ti(O-2-エチルヘキシル)Cl_3$ などが挙げられる。

チタンアルコキシドが含まれているかどうかは、例えば対象化合物を加水分解して、生成物にアルコールが含まれているかどうかを調べるなどの方法で確認することができる。

【0026】

上述したような固体状チタン触媒成分を調製する際に発生する、チタンアルコキシドを含む廃溶液は、通常チタンアルコキシドを含むチタン化合物30～99重量%と、炭化水素等を含んでいる。

本発明に係るチタン化合物の回収方法では、まず上記のような廃溶液とハロゲン化剤とを接触させて、前記廃溶液に含まれるチタンアルコキシドの少なくとも一部をチタンハロゲン化物( $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $TiI_4$ など)とする。

【0027】

(ハロゲン化剤)

本発明で用いられるハロゲン化剤としては、チタンアルコキシドをハロゲン化してチタンハロゲン化物としうるものであれば特に限定はなく、無機ハライド、有機ハライドを使用することができる。

無機ハライドとしては、例えば金属ハライド、非金属ハライドが挙げられ、有機ハライドとしては、例えば酸ハライド、アルキルハライドなどが挙げられる。

(1) 金属ハライドとしては、例えば下記一般式(i)で表されるものが挙げられる。

【0028】



式中、MはLi、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Pd、Snなどから選ばれ、Na、Mg、Al、Mn、Fe、Cu、Zn、Snから選ばれることが好ましい。

XはF、Cl、Br、Iのハロゲンであり、Clであることが好ましい。

【0029】

nはMの価数を満たす数である。

このような金属ハライドとして具体的には、例えば  $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$  などが挙げられ、 $AlCl_3$  が好ましい。

(2) 非金属ハライドとしては、例えば下記一般式 (ii) で表されるものが挙げられる。

【0030】



式中、A は酸素原子または硫黄原子であり、B は炭素原子、イオウ原子またはリン原子であり、X はハロゲンであり、m は B の価数 - 2 である。

このような非金属ハライドとして具体的には、例えば  $O = CCl_2$ 、 $O = SCl_2$ 、 $O = PCl_3$  などが挙げられる。

【0031】

また非金属ハライドとしては五塩化リン、三塩化リンなども例示できる。

これらの非金属ハライドのうち、一般式  $A = B X_m$  で表される化合物が好ましく、特に  $O = SCl_2$  が好ましい。

(3) 酸ハライドとしては、例えば下記一般式 (iii) で表されるものが挙げられる。

【0032】



式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲンである。

このような酸ハライドとして具体的には、例えば  $PhCOCl$ 、 $CH_3COCl$  などが挙げられる。

(4) ハロゲン化炭化水素としては、例えば下記一般式 (iv) で表されるものが挙げられる。

【0033】



式中、R は炭化水素基であり、特にアルキル基が好ましい。

p は 0 ~ 3 の整数である。

このようなハロゲン化炭化水素として具体的には、例えば  $(CH_3)_3CCl$ 、 $CHCl_3$ 、 $CCl_4$  などが挙げられ、特に R が 3 級アルキルであるものが好まし



い。

【0034】

上記ハロゲン化剤のうち無機ハライドが好ましく、特に金属ハライドが好ましい。

本発明では、ハロゲン化剤として上記化合物のうち、廃溶液とハロゲン化剤との接触条件下でチタンアルコキシドをハロゲン化可能なものが用いられるが、チタンアルコキシドをハロゲン化可能であるかどうかについては、実際に反応条件でアルコキシチタンを含む廃溶液と、確認しようとする化合物とを接触させてみて、ハロゲン化するかどうかを確認してみればよい。

【0035】

例えば酸ハライドの場合、チタンアルコキシドと接触させた場合に、エステルが精製することで確認できる。また、金属ハライドの場合、反応終了後の反応混合物について、得られるであろうチタンハロゲン化物と同様の条件で蒸留して、液体が母液から留出してくるかどうかを確認することで、ハロゲン化されているかどうかを調べることができる。

【0036】

本発明ではチタンアルコキシドのアルコキシ基を構成する炭化水素基が炭素原子数4以下のもの、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチルなどである場合は、ハロゲン化剤として無機ハライドを用いることが好ましい。

またチタンアルコキシドのアルコキシ基を構成する炭化水素基が炭素原子数5以上のもの、例えばペンチル、ヘプチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシルなどである場合は、ハロゲン化剤として無機ハライド、特に金属ハライドを用いることが好ましい。

【0037】

ハロゲン化剤としては、チタンアルコキシドと反応したときに発生する副生成物が反応条件下で気体であるようなハロゲン化剤も好ましい。例えばハロゲン化剤として $\text{SOCl}_2$ を用いると副生成物として $\text{SO}_2$ が生成し、ハロゲン化剤として $\text{COCl}_2$ を用いると副生成物として $\text{CO}_2$ が生成する。このように副生成物が

反応条件下で気体であると、副生成物を除去しながら反応させることができるので、廃棄物の量が減少し、例えば廃棄物を埋め立てたりする場合、埋め立て量が減少するため好ましい。

## 【0038】

廃溶液とハロゲン化剤とを接触させるに際して、ハロゲン化剤は廃溶液に含まれるチタンアルコキシドのアルコキシ基1モルに対して通常0.1～10モル、好ましくは0.5～3モル、より好ましくは1～1.2モルの量で用いられる。なおハロゲン化剤が非金属ハライドである場合は、チタンアルコキシドのアルコキシ基1モルに対して通常0.1～10モル、好ましくは0.5～3モル、より好ましくは1～3モルの量で用いられる。

## 【0039】

また廃溶液とハロゲン化剤とを接触させる際の温度は通常20～100℃、好ましくは60～90℃の範囲であり、接触時間は通常1～10時間、好ましくは2～4時間である。

廃溶液に含まれるチタンアルコキシドが低級アルコキシドである場合には、ハロゲン化剤との反応によって副生する成分が通常反応条件下で気体であるため、この副生成物を除去しながら反応させることができる。

## 【0040】

次に、上記のようにして得られた廃溶液とハロゲン化剤との接触物を蒸留器で蒸留して該接触物に含まれるチタンハロゲン化物を回収する。この際には、ボトム温度70～150℃、トップ温度60～140℃、トップ圧力常圧～5.3 kPa、リフラックス量300～900 kg/時間の条件で行われる。この蒸留により回収される該接触物中のチタンハロゲン化物の割合は特に限定されないが、接触物中のチタン化合物に対しチタン原子換算で通常その40～99重量%程度を回収する。なお、このチタンハロゲン化物は該接触物中の低沸点成分とともに回収される。

## 【0041】

また本発明の他の態様に係るチタン化合物の回収方法では、上述したような固体状チタン触媒成分を調製する際に発生する廃溶液のうち、チタン化合物として

少なくともチタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液が用いられる。

上述したような固体状チタン触媒成分を調製する際に発生する、チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液は、通常チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含むチタン化合物 3 0 ~ 9 9 重量%と、炭化水素等を含んでいる。

#### 【 0 0 4 2 】

本発明に係るチタン化合物の回収方法では、まず廃溶液を蒸留器で蒸留して廃溶液に含まれるチタンハロゲン化物の一部を回収する。

上記廃溶液を蒸留器で蒸留して廃溶液に含まれるチタンハロゲン化物の一部を回収する際には、ボトム温度 7 0 ~ 1 5 0 ° C、トップ温度 6 0 ~ 1 4 0 ° C、トップ圧力常圧 ~ 5 . 3 k P a、リフラックス量 3 0 0 ~ 9 0 0 k g / 時間の条件で行われる。この蒸留により回収される廃溶液中のチタンハロゲン化物の割合は特に限定されないが、廃溶液中のチタン化合物に対しチタン原子換算で通常その 4 0 ~ 9 9 重量%程度を回収する。なお、このチタンハロゲン化物は廃溶液中の低沸点成分とともに回収される。

#### 【 0 0 4 3 】

次に、上記蒸留後に残った蒸留釜残液と上述したようなハロゲン化剤とを接触させて、前記蒸留釜残液に含まれるチタンアルコキシドの少なくとも一部をチタンハロゲン化物とし、

蒸留釜残液とハロゲン化剤とを接触させるに際して、ハロゲン化剤は蒸留釜残液に含まれるチタンアルコキシドのアルコキシ基 1 モルに対して通常 0 . 1 ~ 1 0 モル、好ましくは 0 . 5 ~ 3 モル、より好ましくは 1 ~ 1 . 2 モルの量で用いられる。なおハロゲン化剤が非金属ハライドである場合は、チタンアルコキシドのアルコキシ基 1 モルに対して通常 0 . 1 ~ 1 0 モル、好ましくは 0 . 5 ~ 3 モル、より好ましくは 1 ~ 3 モルの量で用いられる。

#### 【 0 0 4 4 】

また蒸留釜残液とハロゲン化剤とを接触させる際の温度は通常 2 0 ~ 1 0 0 ° C、好ましくは 6 0 ~ 9 0 ° C の範囲であり、接触時間は通常 1 ~ 1 0 時間、好まし

くは2～4時間である。

次に、上記のようにして得られた蒸留釜残液とハロゲン化剤との接触物を上述のように蒸留器で蒸留して該接触物に含まれるチタンハロゲン化物を回収する。

【0045】

このようにして廃溶液からチタン化合物を回収すると、廃溶液中のチタン化合物、より好適には触媒（成分）調製時に用いられたチタン化合物の90重量%以上を回収することが可能である。

なお廃溶液および蒸留釜残液から分離回収したチタンハロゲン化物を含む低沸点成分は、通常定法により精製されチタンハロゲン化物が回収される。回収されたチタンハロゲン化物は、例えばポリマー製造用触媒（成分）の原料として利用することができる。

【0046】

またポリマー製造用触媒、例えばポリオレフィン製造用触媒は、回収されたチタンハロゲン化物を用いて前述のようにして製造することができる。

なお、ハロゲン化剤とチタンアルコキシドが反応した際に生成した副生物は、ガス状のものであれば、プロセスの系外に排出する方法、固体状のものであれば、特に限定されないが廃棄するなどの方法で処理してもよい。

【0047】

また上記のような方法によりチタンアルコキシドを含む廃溶液、またはチタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液からチタンハロゲン化物を製造することができる。

【0048】

【発明の効果】

本発明によるとチタンアルコキシドを含む廃溶液、またはチタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液からチタン化合物を効率的に回収し、再利用することができ、廃棄物を削減することができる。特に、廃棄物として例えば埋立て処分されていたチタン化合物を再資源化することにより、チタン成分の有効利用が図れ、前記埋立廃棄物を削減することができる。

【0049】

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

なお下記実施例で用いられた釜残廃液 A および廃液 B は以下のように得られたものである。

## 【0050】

釜残廃液 A

ヘキサン 250 ml をガラス製オートクレーブに仕込み、攪拌下、無水塩化マグネシウム 9.5 g を添加し、温度 30℃ でエタノール 35.5 ml (滴下 30 分 + 後反応 30 分)、ジエチルアルミニウムクロライド 33.4 ml (滴下 2 時間)、四塩化チタン 86.4 ml (滴下 30 分) を順次添加した。その後 80℃ まで温度を上げ 3 時間熟成反応を行った。

## 【0051】

この反応液を 30℃ まで冷却し上澄み液を除いた。さらにヘキサン洗浄を数回行い濾過にて固体部を採取した。

一方、上澄み液、濾液を合わせてヘキサン、四塩化チタンを蒸留で回収した (最終ボトム温度: 90℃、圧力: 6 kPa)。蒸留後の釜残を釜残廃液 A とした。

## 【0052】

廃液 B

無水塩化マグネシウム 19 g、デカン 88.4 ml および 2-エチルヘキサノール 78.1 g を 140℃ で 3 時間加熱して均一溶液とした。この溶液中に、無水フタル酸 4.4 g を添加し、さらに 130℃ にて 1 時間攪拌混合して溶解させた。

## 【0053】

このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、この均一溶液の 75 ml を、-20℃ に保持された四塩化チタン 200 ml に 45 分で滴下し、さらにその温度で 1 時間保持した。

次いで液の温度を 2 時間 45 分かけて昇温して 110℃ になった時点でジイソ

ブチルフタレート 5.03 ml を添加して 110℃ で 2 時間加熱した。

【0054】

反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を 275 ml の四塩化チタンに再懸濁させた後、この懸濁液を再び 110℃ に加熱し、同温度で 2 時間加熱した。

反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃ でデカンおよびヘキサンを用いて、洗浄液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。

【0055】

一方、濾液、洗浄液は一つに集め廃液 B とした。

【0056】

【実施例 1】

コンデンサー、滴下ロートを装着した 200 ml の三ツ口フラスコに釜残廃液 A 67 g (四塩化チタン 13.7 g、 $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$  31.5 g などを含む)、デカン 50 ml を仕込んだ。その後滴下ロートに塩化チオニル 39.1 を仕込み室温下前記フラスコに滴下後 1 時間攪拌した。次に、80℃ で 8 時間反応させた。反応終了後減圧蒸留を行い、四塩化チタンを 38.2 g 得た。

【0057】

【実施例 2】

コンデンサーを装着した 200 ml の三ツ口フラスコに釜残廃液 A 67 g、デカン 50 ml を仕込んだ。その後室温下無水塩化アルミニウム 22 g を前記フラスコに添加し、室温下 1 時間攪拌した。次に、80℃ で 2 時間反応させた。反応終了後減圧蒸留を行い、四塩化チタンを 38.4 g 得た。

【0058】

【実施例 3】

コンデンサーを装着した 300 ml の三ツ口フラスコに廃液 B 188.3 g (四塩化チタン 139 g、 $\text{Ti}(\text{O}-2\text{-エチルヘキシル})\text{Cl}_3$  25.6 g などを含む) に無水塩化アルミニウム 13.3 g 添加し、室温下 1 時間攪拌した。次に、80℃ で 2 時間反応させた。反応終了後減圧蒸留を行い、四塩化チタンを 14

4. 7 g 得た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 チタンアルコキシドを含む廃溶液からチタン化合物をより多く回収する方法を提供すること。

【解決手段】 チタン化合物の回収方法は、チタンアルコキシドを含む廃溶液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドの少なくとも一部をチタンハロゲン化物とし、次いで前記チタンハロゲン化物を含む溶液を蒸留して溶液中のチタンハロゲン化物を回収する。または、チタンアルコキシドおよびチタンハロゲン化物を含む廃溶液を蒸留して、該廃溶液中のチタンハロゲン化物の少なくとも一部を回収するとともに、蒸留した後の蒸留釜残液とハロゲン化剤とを接触させて、前記チタンアルコキシドの少なくとも一部をチタンハロゲン化物とし、次いで前記チタンハロゲン化物を含む溶液を蒸留して溶液中のチタンハロゲン化物を回収する。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社